

## Übungen zur Vorlesung: Einführung in die Physikalische Chemie II

abzugeben bis Montag, den 17. 5. 1999

Blatt 4

Aufgabe 1: Eine Mischung von  $H_2$  und  $N_2$  im Volumenverhältnis 3:1 wurde bei 1 bar und  $200^\circ C$  zur Reaktion gebracht. Das Gleichgewicht stellte sich bei einem Ammoniakgehalt von 15,3 Vol.% ein. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  bei  $200^\circ C$ . Wo liegt das Gleichgewicht bei  $200^\circ C$  und 10 bar? Sie können mit idealem Gasverhalten rechnen.

Aufgabe 2: Leiten Sie aus der Clausius- Clapeyron'schen Gleichung und aus dem Raoult'schen Gesetz für die Dampfdruckerniedrigung die Formel für die Gefrierpunktserniedrigung

$$\Delta T_g = x_{\text{gel}} R T_g^2 / \Delta H_{\text{schmelz}}$$

ab. Wie groß ist die Gefrierpunktserniedrigung bei einer 0,1- molaren wäßrigen Lösung?

( $\Delta H_{\text{schmelz}} \approx 6 \text{ kJ/mol}$ )

Aufgabe 3: Eine sorgfältige Messung ergab, daß eine 0,5- molare wäßrige Mannitlösung bei einer Temperatur von  $20,036^\circ C$  eine Dampfdruckerniedrigung von 0,156 Torr hat. Der Dampfdruck des reinen Wassers bei dieser Temperatur ist 17,574 Torr. Gehorcht diese Lösung dem Raoult'schen Gesetz?

Aufgabe 4: Die Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T$  von Essigsäure in benzolischer Lösung (g = Gramm Essigsäure gelöst in 1000 g Benzol) wurde gemessen:

g	0,201	0,399	0,895	2,894	5,802	14,25	30,57	61,44	97,56	148,86
$\Delta T$	0,0156	0,0277	0,0539	0,1472	0,253	0,608	1,254	2,410	3,644	5,202

Die Gefrierpunktserniedrigung ist  $\Delta T = K_f m_2$  mit  $K_f = 5,1^\circ C$  in Benzol und  $m_2$  = Molalität der Lösung. Kommentieren Sie dieses Ergebnis! Wie stark assoziiert Essigsäure in Benzol?

Aufgabe 5: In einer idealen binären flüssigen Mischung seien die Dampfdrücke der beiden reinen Komponenten  $p_A = 100 \text{ mbar}$  und  $p_B = 1000 \text{ mbar}$ . Der Molenbruch der Komponente A in der Flüssigkeit sei  $x_A = 0,1$ . Wie groß ist der Molenbruch der Komponente A in der Dampfphase?

- (3) wenn das Raoult'sche Gesetz gelten würde, dann wäre

$$\frac{\Delta p}{p} = x_{\text{gel}} \Rightarrow \Delta p = x_{\text{gel}} \cdot p$$

Prüfung:  $\Delta p = \frac{0,5}{0,5 + 55,55} \cdot 17,574 = 0,1568$  in guter Übereinstimmung mit dem Messergebnis. Im Rahmen der vorliegenden Messgenauigkeit gilt daher das Raoult-Gesetz.

- (4) Molalität  $m_2$  = Zahl der gelösten Mole pro 1000 g Lösungsmittel =  $\frac{g}{M} \cdot 1000$  (pro 1000 g LM) mit  $M$  = Molmasse des gelösten. Aus  $\Delta T = K_f \cdot m_2 \Rightarrow \Delta T = K_f \cdot \frac{g}{M} \Rightarrow M = \frac{K_f \cdot g}{\Delta T}$

Wenn man das für die einzelnen Konzentrationen ausrechnet, kommt man auf folgende Zahlen:

$$M = 65,7 \quad 73,5 \quad 84,7 \quad 100,3 \quad 117 \quad 119,5 \quad 124,3 \quad 130 \quad 136 \quad 146.$$

d.h. die Ermpäure assoziiert mit steigender Konzentration immer mehr.

Wegen  $M = 60 \Rightarrow$  bei höheren Konzentrationen liegt Ermpäure im wesentlichen dimer vor.

- (5) Totale Mischung  $\Rightarrow$  Partialdruck der Komponente A im Dampf =  $x_A \cdot p_A$  (nach Raoult)

$$\text{Entsprechend Partialdruck von B: } = x_B \cdot p_B = (1 - x_A) p_B$$

$$\text{Gesamtdruck des Dampfes: } x_A p_A + (1 - x_A) p_B$$

$$\text{Molenbrüche im Dampfraum (mit } y \text{ bezeichnet)} = \frac{\text{Partialdruck}}{\text{Gesamtdruck}}$$

$$y_A = \frac{x_A p_A}{x_A p_A + (1 - x_A) p_B} \quad \text{und} \quad y_B = \frac{(1 - x_A) p_B}{x_A p_A + (1 - x_A) p_B}$$

$$\text{Für } x_A = 0,1 \quad \text{und} \quad p_A = 100 \text{ mbar, } p_B = 1000 \text{ mbar} \Rightarrow$$

$$y_A = \frac{0,1 \cdot 100}{0,1 \cdot 100 + 0,9 \cdot 1000} = \frac{10}{910} \approx 0,011$$

- (Die leichter flüchtige Komponente ist im Dampfraum angereichert!)

A ist die schwerer flüchtige Komponente.



# Blatt 4



Im Gleichgewicht: n<sub>H<sub>2</sub></sub> = 3 - 3x, n<sub>N<sub>2</sub></sub> = 1 - x, n<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 2x, n = 4 - 2x

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}} ; p_i = \frac{n_i p}{n} \Rightarrow$$

$$K_p = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{H_2}^3 \cdot n_{N_2}} \cdot \left(\frac{p}{n}\right)^{-2} = \frac{4x^2}{(3-3x)^3(1-x)} \cdot \left(\frac{p}{(4-2x)}\right)^{-2}$$

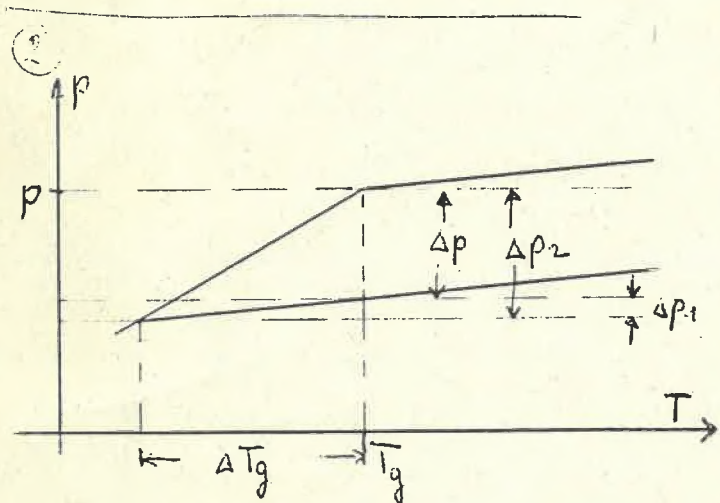
Im Gleichgewicht:  $\frac{n_{NH_3}}{n} = 0,153 = \frac{2x}{4-2x} \Rightarrow x = 0,3654$

$$\Rightarrow K_p = \frac{0,2817}{2,204^3 \cdot 0,7346} \cdot \frac{3,469^2}{p^2} = 0,431 \text{ bei } p = 1$$

$$0,431 = \frac{4x^2 \cdot (4-2x)^2}{3^3(1-x)^4} \cdot \frac{1}{p^2_{R=100}} \Rightarrow 43,1 = \frac{16}{27} \cdot \frac{x^2(2-x)^2}{(1-x)^4} \Rightarrow \frac{x^2(2-x)^2}{(1-x)^4} = 72,73$$

$$\Rightarrow \frac{x(2-x)}{(1-x)^2} = \sqrt{72,73} = 8,528 \Rightarrow 2x - x^2 = 8,528x^2 - 17,06x + 8,528$$

quadrat. gl.  $\Rightarrow x = 0,68$  (x muss < 1 sein, weil sonst negative Mengen an N<sub>2</sub> !)



Clausius-Clapeyron:  $\frac{1}{p} \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

$$\frac{\Delta p}{p} = x_{\text{gel}} \quad (\text{Raoult})$$

$$\Delta p = \Delta p_2 - \Delta p_1$$

$$\frac{1}{p} \frac{\Delta p_2}{\Delta T_g} = \frac{\Delta H_{\text{subl}}}{RT_g^2} \quad \text{und}$$

$$\frac{1}{p} \frac{\Delta p_1}{\Delta T_g} = \frac{\Delta H_{\text{verdampf}}}{RT_g^2}$$

$$\Delta p = \Delta p_2 - \Delta p_1 = p \cdot (\Delta H_{\text{subl}} - \Delta H_{\text{verdampf}}) \frac{1}{RT_g^2} \Rightarrow \frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta H_{\text{schmelz}}}{RT_g^2} \cdot \Delta T_g = x_{\text{gel}}$$

$$\Rightarrow \Delta T_g = x_{\text{gel}} \cdot \frac{RT_g^2}{\Delta H_{\text{schmelz}}}$$

$$\approx x_{\text{gel}} \cdot \frac{8,314 \cdot 273^2}{6000} = 103 \cdot x_{\text{gel}} = \frac{103}{55,5} \cdot m = 1,86 \cdot m \quad [K]$$

↑  
Molalität

Für 0,1 molare Lsg.:  $\Delta T_g = 0,1 \cdot 1,86 = 0,186 \text{ K}$